

**New catalyst system having catalyst activity increases in flow direction of gas, for catalytic gaseous phase reactions and for preparing e.g. phthalic acid, where the catalyst activity is steered by mixing low/high active catalysts**

**Publication number:** DE102005004926

**Publication date:** 2006-08-03

**Inventor:** MEISNER RUPRECHT (DE); ALLMANN HANS-MARTIN (DE); HESSE MICHAEL (DE); ZUEHLKE JUERGEN (DE)

**Applicant:** BASF AG (DE)

**Classification:**



**- International:** B01J37/04; C07B31/00; C07B33/00; C07C17/156; C07C19/045; C07C45/29; C07C49/403; C07C57/05; C07D307/32; C07D307/89; B01J37/00; C07B31/00; C07B33/00; C07C17/00; C07C19/00; C07C45/00; C07C49/00; C07C57/00; C07D307/00;

**- European:** B01J35/00B; C07C17/156; C07C45/00D; C07C51/215; C07C51/25B; C07C51/265; C07C51/31B

**Application number:** DE200510004926 20050202

**Priority number(s):** DE200510004926 20050202

**Also published as:**

 WO2006082215 (A3)  
 WO2006082215 (A2)

**Report a data error here**

**Abstract of DE102005004926**

Catalyst system for catalytic gaseous phase reactions, having catalyst activity increases in flow direction of a gas, where the catalyst activity is steered by mixing low- and high active catalysts, is new. Independent claims are included for: (1) a preparation of phthalic acid anhydride comprising gaseous phase oxidation of xylene and/or naphthalene and oxygen gas in the catalyst system; (2) a preparation of ethylene dichloride comprising gaseous phase oxychlorination of ethylene with hydrochloric acid and air/oxygen in the catalyst system; (3) a preparation of cyclohexanone comprising gaseous phase dehydrogenation of cyclohexanol and hydrogen in the catalyst system; (4) a preparation of maleic acid anhydride comprising gaseous phase oxidation of benzol, butane or butene with oxygen in the catalyst system; and (5) a preparation of acrylic acid comprising gaseous phase oxidation of propene with vapor/air in the catalyst system to give an acrolein, and followed by oxidation of the acrolein with the catalyst system.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide





(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 004 926 A1** 2006.08.03

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 004 926.5**

(22) Anmeldetag: **02.02.2005**

(43) Offenlegungstag: **03.08.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01J 37/04 (2006.01)**

*C07D 307/32 (2006.01)*

*C07D 307/89 (2006.01)*

*C07C 45/29 (2006.01)*

*C07C 49/403 (2006.01)*

*C07C 57/05 (2006.01)*

*C07C 17/156 (2006.01)*

*C07C 19/045 (2006.01)*

*C07B 31/00 (2006.01)*

*C07B 33/00 (2006.01)*

(71) Anmelder:  
**BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE**

(72) Erfinder:  
**Meißner, Ruprecht, 67273 Weisenheim am Berg, DE; Allmann, Hans-Martin, 74867 Neunkirchen, DE; Hesse, Michael, Dr., 67549 Worms, DE; Zühlke, Jürgen, Dr., 67346 Speyer, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Katalysatorsystem für katalytische Gasphasenreaktionen mit einer in Flussrichtung des Gases zunehmenden Katalysatoraktivität**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme für katalytische Gasphasenreaktionen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Katalysatoraktivität in Flussrichtung des Gases zunimmt, wobei die Katalysatoraktivität durch Mischungen aus niedrig aktiven und hoch aktiven Katalysatoren gesteuert wird. Ferner betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme für katalytische Gasphasenreaktionen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Katalysatoraktivität in Flussrichtung des Gases zunimmt, wobei die Katalysatoraktivität durch Mischungen aus niedrig aktiven und hoch aktiven Katalysatoren gesteuert wird. Ferner betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid, wobei die Edukte in dem genannten Katalysatorsystem umgesetzt werden.

**[0002]** Bekanntermaßen wird eine Vielzahl von katalytischen Gasphasenreaktionen in einem Festbettreaktor durchgeführt. Dazu wird beispielsweise ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas und das zu oxidierende Ausgangsmaterial durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohren geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet. Zur Temperaturregelung sind die Rohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise einer Salzsäure umgeben. Trotz dieser Thermostatisierung kann es in der Katalysatorschüttung zur Ausbildung sogenannter „hot spots“ kommen, in denen eine höhere Temperatur herrscht als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung. Diese hot spots geben Anlass zu Nebenreaktionen, wie beispielsweise der Totalverbrennung des Ausgangsmaterials oder führen zur Bildung schwer abtrennbarer Nebenprodukte. Ferner beschleunigen die hot spots die Alterung der Katalysatoren.

**[0003]** Zur Abschwächung dieser hot spots wurde in der Technik dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei sich in der Regel der weniger aktive Katalysator zum Gaseintritt hin befindet und folglich das Reaktionsgemisch zuerst mit ihm in Kontakt kommt, wohingegen sich der aktivere Katalysator zum Gasaustritt aus der Katalysatorschüttung hin befindet.

**Stand der Technik**

**[0004]** Die Art und Weise der Aktivitätsstrukturierung ist vielfältig. Nach dem unter anderem in der EP-A 1 063 222 auf dem Gebiet der Herstellung von Phthalsäureanhydrid zusammengefassten Stand der Technik kann die Aktivitätssteigerung auf sehr verschiedenen Wegen erfolgen:

- (1) durch stetigen Anstieg des Phosphor-, Vanadiumpentoxid- oder Antimonoxidgehalts,
- (2) durch stetigen Anstieg des Aktivmassengehalts,
- (3) durch stetige Abnahme des Alkaligehalts,
- (4) durch stetige Abnahme des Leerraumes zwischen den einzelnen Katalysatoren,

- (5) durch stetige Abnahme des Gehalts an Inertstoffen,
- (6) durch stetige Zunahme der Temperatur oder
- (7) durch stetige Zunahme der Titandioxid-Oberfläche

von der Oberschicht (Reaktoreingang) zur Unterschicht (Reaktorausgang). Beispielweise seien hier DE-A 25 46268 (Zwei-Lagen-Katalysatorsystem) und DE-A 198 23 262 (Drei-Lagen-Katalysatorsystem) genannt. DE-A 103 23 818 offenbart eine Aktivitätssteigerung durch eine zunehmende BET-Oberfläche des eingesetzten Titandioxids.

**[0005]** Aktivitätsstrukturierte Katalysatorschüttungen werden nicht nur bei der Herstellung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden eingesetzt, sondern beispielsweise auch bei der Gasphasenoxychlorierung von Ethylen zu Ethylendichlorid oder bei der Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon (K. Weissmehl, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH Verlag Weinheim).

**[0006]** Die Anzahl der Aktivitätsstufen ist durch den Aufwand der Katalysatorpräparation und des Katalysatorbefüllens limitiert. Trotz eines mehrlagigen Katalysatorsystems können sich immer noch ausgeprägte hot spots ausbilden, die sich negativ auf die Ausbeute auswirken und die Alterung des Katalysators beschleunigen.

**[0007]** Um ein mehrlagiges Katalysatorsystem zu befüllen, wurde in der Technik dazu übergegangen, das manuelle Befüllen, in dem über ein Trichter in jedes einzelne Rohr eine abgemessene Menge Katalysatormaterial eingefüllt wurde, durch automatisches Befüllen zu ersetzen. Eine automatische Befüllung von Rohren mit Katalysatoren ist beispielsweise aus der US-A 4 402 643 bekannt. Dieses Dokument beschreibt ein auf Rollen verfahrbares Rahmengestell mit sich in Granulataustragsrichtung verjüngenden Behältern. Aus diesem gelangt das Schüttgut in einen mittels einer Vibrationseinheit rüttelbaren Trog, der in nebeneinander liegenden Längsrinnen unterteilt ist. An der Seite des Trogs sind Anschlusselemente vorgesehen, an denen flexible Schläuche befestigt sind, über welche das Schüttgut den Rohrbündelreaktoren zugeführt werden kann.

**Aufgabenstellung**

**[0008]** Die Aufgabe bestand demnach darin, ein Katalysatorsystem aufzufinden, dessen Aktivität in Flussrichtung des Katalysators zunimmt, ohne dass eine Vielzahl von verschiedenen Katalysatortypen eingesetzt werden muss. Insbesondere bestand die Aufgabe darin, ein vereinfachtes aktivitätsstrukturiertes Katalysatorsystem aufzuzeigen, dass eine kontinuierliche Aktivitätssteigerung aufweist. Ferner bestand die Aufgabe darin, Katalysatorsysteme aufzu-

zeigen, die im Vergleich zum Stand der Technik längere Lebenszeiten aufweisen. Darüber hinaus bestand die Aufgabe darin, Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure aufzuzeigen, die eine höhere Ausbeute im Vergleich zum Stand der Technik aufweisen.

**[0009]** Es wurde überraschender Weise gefunden, dass sich ein Katalysatorsystem dessen Katalysatoraktivität in Flussrichtung des Gases zunimmt, wobei die Katalysatoraktivität durch Mischungen aus niedrig aktiven und hoch aktiven Katalysatoren gesteuert wird, vorteilhaft für exotherme und endotherme Gasphasenreaktion einsetzen lässt.

**[0010]** Zur Steuerung der Katalysatoraktivität werden vorteilhaft weniger als vier verschiedene Katalysatoren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden zur Steuerung der Aktivität zwei verschiedenen Katalysatoren eingesetzt, wobei der eine davon (Katalysator A) eine niedrige Aktivität und der andere (Katalysator B) eine hohe Aktivität aufweist.

**[0011]** Vorteilhaft ist der Katalysator A hoch-selektiv. Der Katalysator B ist vorteilhaft hoch-aktiv und gegebenenfalls weniger selektiv.

**[0012]** Vorteilhaft wird die Aktivität der Katalysatoren A und B so eingestellt, dass am Gaseintritt der Katalysatorschüttung hauptsächlich der Katalysator A und am Gasaustritt hauptsächlich der Katalysator B vorliegt.

**[0013]** Die unterschiedliche Aktivität der Katalysatoren A und B kann nach allen den Fachmann bekannten Maßnahmen erfolgen. Beispielsweise kann unterschiedliche Aktivität durch einen unterschiedlichen Aktivmassengehalt, durch eine unterschiedliche Komponentenzusammensetzung in der Aktivmasse, durch einen unterschiedlichen Gehalt an Inertstoffen oder durch eine unterschiedliche Oberfläche einer Katalysatorkomponente erhalten werden.

**[0014]** Gegebenenfalls kann am Gaseintritt vor der Stelle der geringsten Katalysatoraktivität eine Zone höherer Aktivität angeordnet sein, um das Anspringen der Reaktion zu erleichtern.

**[0015]** Die Aktivitätssteigerung in der Katalysatorschüttung erfolgt vorteilhaft kontinuierlich. Folglich ist das erfindungsgemäße Katalysatorsystem nicht mehr in einzelne Zonen unterschiedlicher Aktivität aufgeteilt, sondern weist einen kontinuierlichen Übergang von Bereichen geringerer Aktivität zu Bereichen höherer Aktivität auf.

**[0016]** Diese kontinuierliche Aktivitätssteigerung ist durch einen kontinuierlichen Anstieg des Mischungsverhältnisses von Katalysator A:B von 1:0 bis 0:1 zu

erreichen. Die genauen Mischungsverhältnisse sind an die jeweilige Reaktion und den dazugehörigen Temperaturverlauf anzupassen. Diese Optimierung kann vom Fachmann ohne weiteren Aufwand beispielsweise anhand der Temperaturprofile, Nebenproduktspektren oder der Totalverbrennungs-CO-CO<sub>2</sub>-Analyse durchgeführt werden.

**[0017]** Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem befindet sich vorteilhaft in einem Festbettreaktor, insbesondere in einem Rohrbündelreaktor. Rohrbündelreaktoren sind bei der Durchführung von Gasphasenreaktionen bekannt. Typische Rohrbündelreaktoren weisen bis zu 40 000 einzelne Rohre auf, wobei die einzelnen Rohre in der Regel einen Durchmesser von 1 bis 10 cm aufweisen.

**[0018]** Die Befüllen der Rohre kann vorteilhaft so erfolgen, dass aus zwei Vorratsbehältern (i) beinhaltend Katalysator A und (ii) beinhaltend Katalysator B kontinuierlich Katalysatoren in einen Mischungsbehälter fließen. Die Art und Weise, in welchem Mischungsverhältnis die Katalysatoren A und B gemischt werden, d. h. in welcher Geschwindigkeit/Menge die Katalysatoren A und B dem Mischungsbehälter zugeführt werden, wird in Abhängigkeit von der Füllhöhe gesteuert. Wird beispielsweise die Gaseintrittsseite befüllt, wird hauptsächlich der Katalysator A dem Mischungsbehälter zugeführt. Im mittleren Bereich der Katalysatorschüttungen liegen die Katalysatoren ungefähr im selben Verhältnis vor, d.h. der Mischungsbehälter wird typischerweise mit gleichen Teilen Katalysator A und B gefüllt. Wird hingegen die Gasaustrittsseite befüllt, wird hauptsächlich der Katalysator B dem Mischungsbehälter zugeführt. Der Mischungsbehälter ist vorteilhaft kein Vorratsbehälter, sondern aus ihm gelangen die Katalysatoren direkt, wie beispielsweise in der US-A 4,402,643 oder in der deutschen Anmeldung mit dem Anmelde-Aktenzeichen 102004012754.9 beschrieben, über eine Förderrinne mit Ablauftrichter in die Rohre.

**[0019]** Besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Katalysatorsystem für exotherme Gasphasenreaktionen, insbesondere zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, Ethylendichlorid, Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid oder Cyclohexanon.

**[0020]** Allerdings lässt sich das erfindungsgemäße Katalysatorsystem auch für endotherme Reaktionen vorteilhaft einsetzen.

**[0021]** Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von Xylol, Naphthalin oder Gemischen davon, wobei Xylol, Naphthalin oder Gemische davon und ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas in dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem umgesetzt werden.

[0022] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Ethylendichlorid durch Gasphasen-Oxychlorierung von Ethylen, wobei Ethylen mit Salzsäure und Luft oder Sauerstoff zu Ethylendichlorid in dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem umgesetzt werden.

[0023] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanon durch Gasphasen-Dehydrierung von Cyclohexanol, wobei Cyclohexanol zu Cyclohexanon und Wasserstoff in dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem umgesetzt wird.

[0024] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch Benzol-, Butan- oder Butenoxidation, wobei Benzol, Butan oder Buten und Luft bzw. Sauerstoff zu Maleinsäureanhydrid in dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem umgesetzt werden.

[0025] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch Gasphasenoxidation von Propen und Dampf oder Luft zu Acrolein in einem ersten Katalysatorsystem und die Weiteroxidation von Acrolein in einem zweiten Katalysatorsystem zu Acrylsäure, wobei das erste oder das zweite oder beide Katalysatorsysteme erfindungsgemäß ausgelegt sind. Gegebenenfalls kann einer der zwei Reaktoren nach dem Stand der Technik ausgestattet sein.

[0026] Durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems können die hohen Kosten, die durch die Präparation vieler verschiedener Katalysatoren und durch das aufwendige Befüllen der einzelnen Katalysatorlagen anfallen, eingespart werden.

hydrid durch Gasphasenoxidation von Xylol, Naphthalin oder Gemischen davon, dadurch gekennzeichnet, dass Xylol, Naphthalin oder Gemische davon und ein molekulares Sauerstoff enthaltendes Gas in einem Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 4 umgesetzt werden.

6. Verfahren zur Herstellung von Ethylendichlorid durch Gasphasen-Oxychlorierung von Ethylen, dadurch gekennzeichnet, dass Ethylen mit Salzsäure und Luft oder Sauerstoff in einem Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 4 umgesetzt werden.

7. Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanon durch Gasphasen-Dehydrierung von Cyclohexanol, dadurch gekennzeichnet, dass Cyclohexanol zu Cyclohexanon und Wasserstoff in einem Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 4 umgesetzt wird.

8. Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von Benzol, Butan oder Buten, dadurch gekennzeichnet, dass Benzol, Butan oder Buten und Luft bzw. Sauerstoff in einem Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 4 umgesetzt werden.

9. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch Gasphasenoxidation von Propen, dadurch gekennzeichnet, dass Propen und Dampf oder Luft zu Acrolein in einem ersten Katalysatorsystem umgesetzt werden und die Weiteroxidation von Acrolein in einem zweiten Katalysatorsystem durchgeführt wird, wobei das erste oder das zweite oder beide Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 4 ausgelegt sind.

### Patentansprüche

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

1. Katalysatorsystem für katalytische Gasphasenreaktionen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Katalysatoraktivität in Flussrichtung des Gases zunimmt, wobei die Katalysatoraktivität durch Mischungen aus niedrig aktiven und hoch aktiven Katalysatoren gesteuert wird.

2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoraktivität kontinuierlich in Flussrichtung des Gases zunimmt.

3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoraktivität mit einem niedrig aktiven und mit einem hoch aktiven Katalysator gesteuert wird.

4. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Gasphasenreaktion in einem Festbettreaktor durchgeführt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäurean-